### (19) BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**



### **DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT**

# Offenlegungsschrift <sub>10</sub> DE 198 40 322 A 1

② Aktenzeichen: 198 40 322.4

(2) Anmeldetag: (3) Offenlegungstag: 4. 9. 1998

9. 3.2000

(5) Int. Cl.<sup>7</sup>:

C 07 D 231/14 C 07 D 231/16 A 01 N 43/56

### (7) Anmelder:

Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

### ② Erfinder:

Elbe, Hans-Ludwig, Dr., 42329 Wuppertal, DE; Mauler-Machnik, Astrid, Dipl.-Agr.-Ing. Dr., 42799 Leichlingen, DE; Stenzel, Klaus, Dipl.-Biol. Dr., 40595 Düsseldorf, DE; Kuck, Karl-Heinz, 40764 Langenfeld, DE; Kugler, Martin, Dipl.-Biol. Dr., 42799 Leichlingen, DE; Jaetsch, Thomas, Dr., 50668

### Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- Pyrazol-carboxanilide
- Neue Pyrazol-carboxanilide der Formel

X und Y unabhängig voneinander für Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Caroxyl, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Alkenyloxy mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen lenstoffatomen, Alkinyloxy mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Carbalkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil oder Alkoximinoalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil stehen,

m und n unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 0

ein Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe und deren Verwendung zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen.

#### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pyrazol-carboxanilide, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.

Tis ist bereits bekannt geworden, daß zahlreiche Carboxanilide fungizide Eigenschaften besitzen (vergleiche WO 93/11 117, EP-Λ 0 545 099 und EP-Λ 0 589 301). So lassen sich 1,3-Dimethyl-5-fluorpyrazol-4-carbonsäure-(2-cyclohexyl)-anilid, 1,3-Dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure-(2-phenyl)-anilid und 1,3-Dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure-(2-fluor-phenyl)]-anilid zur Bekämpfung von Pilzen einsetzen. Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, läßt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Es wurden nun neue Pyrazol-carboxanilide der Formel

$$H_3C$$

$$N$$

$$N$$

$$F$$

$$CH_3$$

$$(I)$$

in welcher

X und Y unabhängig voneinander für Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Carboxyl, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Alkylthio mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Alkenyloxy mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkinyloxy mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Carbalkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil oder Alkoximinoalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil stehen, und

30 m und n unabhängig von einander für ganze Zahlen von 0 bis 3 stehen, gefunden.

Weiterhin wurde gefunden, daß man Pyrazol-carboxanilide der Formel (I) erhält, indem man Säurehalogenide der Formel

in welcher

Hal für Halogen steht,
 mit Anilin-Derivaten der Formel

$$H_2N$$
 $Y_n$ 
(III)

in welcher

X, Y, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen Pyrazol-carboxanilide der Formel (I) sehr gute mikrobizide Eigenschaften besitzen und zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz verwendbar sind.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Pyrazol-carboxanilide der Formel (I) eine wesentlich bessere fungizide Wirksamkeit als 1,3-Dimethyl-5-fluorpyrazol-4-carbonsäure-(2-cyclohexyl)-anilid, 1,3-Dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure-(2-phenyl)-anilid und 1,3-Dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure-[2-(2-fluor-phenyl)]-anilid, welches die konstitutionell ähnlichsten, vorbekannten Wirkstoffe gleicher Wirkungsrichtung sind.

Die ersindungsgemäßen Pyrazol-carboxanilide sind durch die Formel (I) allgemein desiniert.

X steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Hydroxy, Carboxyl, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor und/oder Bromatomen, Alkenyloxy mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkinyloxy mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Carbalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil oder für Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.

Y steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Hydroxy, Carboxyl, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Alkenyloxy mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkinyloxy mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Carbalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil oder für Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.

m steht vorzugsweise für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3, wobei X für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn m für 2 oder 3 steht.

n steht vorzugsweise für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3, wobei Y für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn n für 2 oder 3 steht.

X steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Hydroxy, Carboxyl, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Difluormethoxy, Trifluormethylthio, Difluormethylthio, Allyloxy, Propargyloxy, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl oder Ethoximinoethyl.

Y steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Hydroxy, Carboxyl, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluormethyl, Methoxy, Ethoxy Methylthio, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Difluormethylthio, Allyloxy, Propargyloxy, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl oder Ethoximinoethyl.

m steht besonders bevorzugt für die Zahlen 0, 1 oder 2, wobei X für gleiche oder verschiedene Reste steht wenn m für 2 steht,

n steht besonders bevorzugt für die Zahlen 0, 1 oder 2, wobei Y für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn n für 2 steht.

Die genannten Definitionen können untereinander in beliebiger Weise kombiniert werden. Außerdem können auch einzelne Definitionen entfallen.

Verwendet man 1,3-Dimethyl-5-fluorpyrazol-4-carbonsäurechlorid und 2-(4-Bromphenyl)-anilin als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel steht Hal vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom.

Die Säurehalogenide der Formel (II) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. WO 93/11 117 und EP-A 0 776 889).

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Reaktionskomponenten benötigten Anilin-Derivate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel haben X, Y, m und n vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Reste bzw. diese Indices genannt wurden.

Die Anilin-Derivate der Formel (III) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. EP-

A 0 545 099 und EP-A 0 589 301).

Als Säurebindemittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens alle für derartige Reaktionen üblichen anorganischen und organischen Basen in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkali- oder Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Kaliumhydroxid, oder auch Ammoniumhydroxid, Alkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Alkali- oder Erdalkalimetallacetate wie Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU). Es ist jedoch auch möglich, ohne zusätzliches Säurebindemittel zu arbeiten, oder die Aminkomponente in einem Überschuß einzusetzen, so daß sie gleichzeitig als Säurebindemittel fungiert.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens alle üblichen inerten, organischen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind gegebenenfalls halogenierte aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid oder Sulfone, wie Sulfolan.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 140°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 120°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens arbeitet man im allgemeinen unter Atmosphärendruck. Es ist aber auch möglich, jeweils unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man auf 1 Mol an Säurehalogenid der Formel (II) im allgemeinen 1 Mol oder auch einen Überschuß an Anilin-Derivat der Formel (III) sowie 1 bis 3 Mol an Säurebindemittel ein. Es ist jedoch auch möglich, die Reaktionskomponenten in anderen Verhältnissen einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen verfährt man in der Weise, daß man das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, die organische Phase abtrennt und nach dem Trocknen unter vermindertem Druck einengt. Der verbleibende 30 Rückstand kann gegebenenfalls nach üblichen Methoden, wie Chromatographie oder Umkristallisation, von eventuell noch vorhandenen Verunreinigungen befreit werden.

Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Comycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise Xanthomonas campestris pv. oryzae;

Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise Pseudomonas syringae pv. lachrymans;

Erwinia-Arten, wie beispielsweise Erwinia amylovora;

Pythium-Arten, wie beispielsweise Pythium ultimum;

Phytophthora-Arten, wie beispielsweise Phytophthora infestans;

Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise Pseudoperonospora humuli oder Pseudoperonospora cubensis;

Plasmopara-Arten, wie beispielsweise Plasmopara viticola;

Bremia-Arten, wie beispielsweise Bremia lactucae;

Peronospora-Arten, wie beispielsweise Peronospora pisi oder P. brassicae;

Erysiphe-Arten, wie beispielsweise Erysiphe graminis;

Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;

Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leucotricha;

Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;

Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise Pyrenophora teres oder P. graminea (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;

Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;

Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise Sclerotinia sclerotioruni;

Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries;

Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder Ustilago avenae;

Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii;

Pyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae;

Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum;

Botrytis-Arten, wie beispielsweise Botrytis cinerea;

Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria nodorum;

Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria nodorum;

Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens;

Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria brassicae;

Pseudocercosporella-Arten, wie heispielsweise Pseudocercosporella herpotrichoides.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens,

Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau einsetzen, wie beispielsweise gegen Venturia-, Botrytis-, Sclerotinia-, Rhizoctonia-, Uncinula-, Sphaerotheca-, Podosphaera-, Altemaria- und Colletotrichum-Arten. Mit gutem Erfolg werden auch Reiskrankeiten, wie Pyricularia- und Pellicularia-Arten, bekämpft.

Die ersindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

25

30

35

40

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

Alternaria, wie Alternaria tenuis,

Aspergillus, wie Aspergillus niger,

Chactomium, wie Chactomium globosum,

Coniophora, wie Coniophora puetana,

Lentinus, wie Lentinus tigrinus,

Penicillium, wie Penicillium glaucum,

Polyporus, wie Polyporus versicolor,

Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,

Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,

Trichoderma, wie Trichoderma viride,

Escherichia, wie Escherichia coli,

Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,

Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z. B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor,

Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z. B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d. h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S. Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,

Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxa-

nil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,

Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofenearb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon, Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,

- Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox, Guazatin,
- Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,

Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Metrifuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin,

Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,

Quinconazol, Quintozen (PCNB),

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanatemethyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolylfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triform, Triticonazol,

Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,

Zarilamid, Zineb, Ziram sowie

Dagger G,

OK-8705.

 $\alpha$ -(1,1-Dimethylethyl)- $\beta$ -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

 $\alpha\hbox{-}(2,4\hbox{-}Dichlorphenyl)\hbox{-}\beta\hbox{-}fluor\hbox{-}b\hbox{-}propyl\hbox{-}1H\hbox{-}1,2,4\hbox{-}triazol\hbox{-}1\hbox{-}ethanol,$ 

α-(2,4-Dichlorphenyl)-β-methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

 $\alpha$ -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- $\beta$ -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,

(E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,

(2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-isopropylester,

1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,

1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,

1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,

1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,

1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl-1H-imidazol,

1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,

1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,

1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,

2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluormethyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,

2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid,

2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,

2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,

2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,

2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,

2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,	
2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl-β-D-glycopyranosyl)-a-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyri-	
midin-5-carbonitril,	
2-Aminobutan,	
2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,	
2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid, 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,	
2-Phenylphenol(OPP),	
3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,	
3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,	1
3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,	
. 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,	
4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,	
4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,	
8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,	1
8-Hydroxychinolinsulfat, 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,	
bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,	
cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,	
cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholinhydrochlorid,	-
Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,	-
Kaliumhydrogencarbonat,	
Methantetrathiol-Natriumsalz,	
Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,	
Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,	2
Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat, N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid,	
N-(2,6-Directhylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,	
N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,	
N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,	2
N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,	-
N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,	
N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,	
N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid,	
N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,	3
N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid, N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin-Natriumsalz,	
O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,	
O-Mcthyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate,	
S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,	4
spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,	
Bakterizide:	
Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Ox-	
ytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen. Insektizide/Akarizide/Nematizide:	
Abamectin, Acephat, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin,	4
Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,	
Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beau-	
veria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanome-	
thrin, Biopermethrin, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben	5
Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr,	
Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaphorthrin, Cis-Resmethrin, Cis-	
permethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhalothrin, Cyhalothrin, Cyhalothrin, Cyromazin,	
Deltamethrin, Demeton M, Demeton S. Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Diflubenzuron, Di-	_
methoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,	5
Elfusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopfthora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethopro-	
phos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimphos,	
Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpy-	
rad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucy-	6
thrinate, Flufenoxuron, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,	
Granuloseviren, Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,	
Imidacloprid, Isazophos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,	
Kernpolyederviren,	6.
Lamda-cyhalothrin, Lufenuron,	Ů.
Malathion, Mecarbam, Mctaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidat-	
hion, Methiocarb, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Monocrotophos,	

Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron,

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M.

Paecilomyces flimosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenophos, Promecarb, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxifen,

Ribavirin,

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Sulfotep, Sulprofos, Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thetacypermethrin, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii,

YI 5302

Zeta-Cypermethrin, Zolaprofos

(1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanyliden)-methyl]-2,2-dimethylcyclopro-

(3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat,

1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin,

2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-diemthylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol,

2-(Acetlyoxy)-3-docecyl-1,4-naphthalinidion,

2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid,

2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid, 3-Methylphenyl-propylcarbamat,

4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol,

4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon,

4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon,

4-Chlor-5[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon,

Bacillus thuringiensis strain EG-2348,

Benzoesäure (2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid,

Butan 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-ester,

[3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid,

Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd,

Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat,

N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin,

N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-Difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid,

N-[(2-Chlor-S-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N"-nitro-guanidin,

N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid,

N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid,

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5000 g/ha.

Die zum Schutz technischer Materialien verwendeten Mittel enthalten die Wirkstoffe im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 95%, bevorzugt von 10 bis 75%.

Die Anwendungskonzentrationen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe richten sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge kann durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gew.-% bezogen auf das zu schützende Material.

Die Wirksamkeit und das Wirkungsspektrum der erfindungsgemäß im Materialschutz zu verwendenden Wirkstoffe bzw. der daraus herstellbaren Mittel, Konzentrate oder ganz allgemein Formulierungen kann erhöht werden, wenn gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen, Fungizide, Bakterizide, Herbizide, Insektizide oder andere Wirkstoffe zur Vergrößerung des Wirkungsspektrums oder Erzielung besonderer Effekte wie z. B. dem zusätzlichen Schutz vor Insekten zugesetzt werden. Diese Mischungen können ein breiteres Wirkungsspektrum besitzen als die erfindungsgemäßen Verbindungen.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den folgenden Beispielen hervor.

#### Herstellungsbeispiele

Eine Lösung von 2,5 g (0,01 Mol) 2-(4-Bromphenyl)-anilin in 30 ml Toluol wird bei Raumtemperatur mit 1,0 g (0,01 Mol) Triethylamin versetzt. In dieses Gemisch werden bei Raumtemperatur unter Rühren 1,8 g (0,01 Mol) 1,3-Dimethyl-5-fluorpyrazol-4-carbonsäurechlorid gegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch zwei Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt und dann auf Wasser gegossen. Das Gemisch wird mehrfach mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingeengt. Der verbleibende Rückstand wird mit Diisopropylether verrührt. Das dabei anfallende kristalline Produkt wird abgesaugt und getrocknet. Man erhält auf diese Weise 1,6 g (41,2% der Theorie) an 1,3-Dimethyl-5-fluorpyrazol-4-

Formel (I) hergestellt.

Tabelle 1

$$\begin{array}{c|c}
 & O \\
 & \downarrow \\$$

15	Beispiel-	$X_m \searrow Y_n$	Physikalische
	Nr.		Konstante
20	2		Fp. 153°C
25			
	3		Fp. 145°C
30			·
35	4	CI	Fp. 145°C
40	5	CH <sub>3</sub>	Fp. 100°C
45	6	CI	<sup>I</sup> H-NMR*
50	·		δ= 2,34 (3H) 3,61 (3H)
55	7	CF <sub>3</sub>	Fp. 103°C
60			

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Beispiel-	X <sub>m</sub> Y <sub>n</sub>	Physikalische	
Nr.		Konstante	5
8	F.	Fp. 113°C	10
9	OCH	Fp. 141°C	15
10	CH <sub>3</sub>	Fp. 127°C	25
11	CH <sub>3</sub>	Fp. 96°C	30
12	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	Fp. 89°C	40
13	СІ	<sup>1</sup> H-NMR* δ= 2,38 (3H) 2,45 (3H)	45
	1		

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Beispiel-	$X_m \searrow Y_n$	Physikalische
5	Nr.		Konstante
			'n
10	14	CF <sub>3</sub>	Fp.116°C
•			
			·
15	15		Fp. 105°C
	:		, ,
20			·
	16	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	Fp. 145°C
25			-
			1
	17		Fp. 151°C
30		H <sub>3</sub> C-{ }-{_}	, p. 101 O
35	18	н,со-( )—Сі	Fp. 154°C
		H³CO-(	
40	19	,	Fp. 176°C
		H <sub>3</sub> C-\\\CI	гр. 170 С
45			
	20	400	Fp. 153°C
		H³CO-	
50	21		F- 1609C
	~-		Fp. 169°C
55			
ι			

Tabelle 1 (Fortsetzung)

N		X <sub>m</sub> Y <sub>n</sub>	Physikalische Konstante	5
22	2	CH <sub>3</sub>	Fp. 144°C	10
23	3	CH <sub>3</sub>	Fp. 177°C	20

25

30

35

40

50

55

60

\*) Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden in Deuterochloroform (CDCl<sub>3</sub>) mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard aufgenommen. Angegeben ist die chemische Verschiebung als δ-Wert inn ppm.

Verwendungsbeispiele

#### Beispiel A

Podosphaera-Test (Apfel)/protektiv

Lösungsmittel: 47 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension des Apfelmehltauerregers Podosphaera leucotricha inokuliert. Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70% aufgestellt.

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

In diesem Test zeigen die in den Beispielen 1, 3 bis 5, 7, 8, 13 und 14 aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 100 g/ha einen Wirkungsgrad von über 90%.

#### Beispiel B

#### Sphaerotheca-Test (Gurke)/protektiv

Lösungsmittel: 47 Gewichtsteile Aceton Emulgator: 3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandinenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von Sphaerotheca fuliginea inokuliert. Die Pflanzen werden dann bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit

von ca. 70% im Gewächshaus aufgestellt.

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der dentjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

In diesem Test zeigen die in den Beispielen 1, 2 und 14 aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 100 g/ha einen Wirkungsgrad von über 90%.

#### Beispiel C

#### Venturia-Test (Apfel)/protektiv

Lösungsmittel: 47 Gewichtsteile Aceton

10

30

35

40

45

50

55

60

65

. Emulgator: 3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wäßrigen Konidiensuspension des Apfelschorferregers Venturia inaequalis inokuliert und verbleiben dann 1 Tag bei ca. 20°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 21°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 90% aufgestellt. 12 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

In diesem Test zeigen die in den Beispielen 1, 2, 13 und 14 aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 100 g/ha einen Wirkungsgrad von über 90%.

#### Patentansprüche

#### 1. Pyrazol-carboxanilide der Formel

 $H_3C$  C N F  $Y_n$   $Y_n$   $Y_n$   $Y_n$   $Y_n$   $Y_n$   $Y_n$   $Y_n$ 

in welcher

X und Y unabhängig voneinander für Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Carboxyl, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Alkylthio mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Alkenyloxy mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkinyloxy mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Carbalkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil oder Alkoximinoalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil stehen, und

m und n unabhängig von einander für ganze Zahlen von 0 bis 3 stehen.

2. Pyrazol-carboxanilide der Formel (I), gemäß Anspruch 1, worin

X für Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Hydroxy, Carboxyl, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Alkenyloxy mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Carbalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil oder für Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

Y für Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Hydroxy, Carboxyl, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und%der Bromatomen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Alkenyloxy mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Carbalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil oder für Alkoximioalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

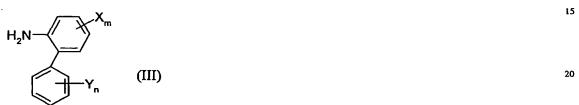
m für die zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht, wobei X für gleich oer verschiedene Reste steht, wenn m für 2 oder 3 steht, und

n für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht, wobei Y für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn n für 2 oder 3 steht.

3. Verfahren zur Herstellung von Pyrazol-carboxaniliden der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeich-

net, daß man Säurehalogenide der Formel

in welcher Hal für Halogen steht, mit Anilin-Derivaten der Formel



in welcher

- X, Y, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.
- 4. Mittel zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Pyrazol-caboxanilid der Formel (I) gemäß Anspruch 1 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.
- 5. Verwendung von Pyrazol-carboxaniliden der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung unerwünschler Mikroorganismen.
- Verfahren zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, daß man Pyrazol-carboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.
   Verfahren zur Herstellung von Mitteln zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, daß man Pyrazol-carboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächen-
- aktiven Stoffen vermischt.

40

- Leerseite -